

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011193890      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1997-171815/ 199716

XRAM Acc No: C97-055123

XRPX Acc No: N97-141745

Solar battery module sealed with transparent resin layer - selects  
blocking agent of block isocyanate from alcohol(s) to crosslink resin  
layer into alcoholic resin layer

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9036396	A	19970207	JP 95182953	A	19950719	199716 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95182953 A 19950719

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9036396	A		10	H01L-031/04	

Abstract (Basic): JP 9036396 A

The solar battery module consists of a transparent resin layer  
(102) crosslinked with block isocyanate set up at the light incidence  
side of a photovoltaic element (101). The blocking agent of the block  
isocyanate is selected from alcohols to crosslink transparent resin  
layer into alcoholic resin layer.

A transparent organic macro molecule resin layer is layered on the  
transparent resin layer.

ADVANTAGE - Provides superb heat-proof nature. Minimises  
retrogradation of characteristics by reduction in transparency.

Dwg.1/4

Title Terms: SOLAR; BATTERY; MODULE; SEAL; TRANSPARENT; RESIN; LAYER;  
SELECT; BLOCK; AGENT; BLOCK; ISOCYANATE; ALCOHOL; CROSSLINK; RESIN; LAYER  
; ALCOHOLIC; RESIN; LAYER

Derwent Class: A85; L03; U12

International Patent Class (Main): H01L-031/04

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-C06; A08-C09A; A08-D01; A08-D04A; A12-E11B;  
L03-E05B

Manual Codes (EPI/S-X): U12-A02A4D; U12-A02A4E

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; D01; P0000; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073

\*002\* 018; ND01; Q9999 Q7512; B9999 B4397 B4240; K9790-R; K9847-R K9790;  
B9999 B4682 B4568; K9712 K9676; K9676-R; K9698 K9676; K9574 K9483;  
K9483-R; Q9999 Q8968-R

\*003\* 018; D01 F73; A999 A157-R

\*004\* 018; D01 F26-R; A999 A180; A999 A771



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-36396

(43)公開日 平成9年(1997)2月7日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 31/04

技術表示箇所

F

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平7-182953

(22)出願日 平成7年(1995)7月19日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 塩塚 秀則

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72)発明者 森 隆弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72)発明者 小森 綾子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(74)代理人 弁理士 福森 久夫

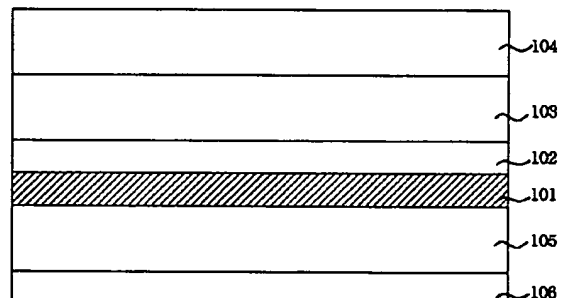
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 太陽電池モジュール

(57)【要約】

【課題】 本発明は、耐熱性に優れた太陽電池モジュールの表面被覆材の提供と、高温環境下で黄変を少なくし、光透過性の低下による太陽電池モジュール特性の劣化を最小限にすることを目的とする。

【解決手段】 本発明は、光起電力素子の光入射側にブロックイソシアネートにより架橋される透明樹脂層を設け、その上に一層以上の透明な有機高分子樹脂層が積層されてなる太陽電池モジュールにおいて、前記ブロックイソシアネートのブロッキング剤がアルコール類から選択されることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光起電力素子の光入射側にブロックイソシアネートにより架橋される透明樹脂層を設け、その上に一層以上の透明な有機高分子樹脂層が積層されてなる太陽電池モジュールにおいて、前記ブロックイソシアネートのブロッキング剤がアルコール類から選択されることを特徴とする太陽電池モジュール。

【請求項2】 前記透明な有機高分子樹脂層が熱可塑性ポリオレフィン樹脂から選択されることを特徴とする請求項1記載の太陽電池モジュール。

【請求項3】 前記透明な有機高分子樹脂層がエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)であることを特徴とする請求項1または2記載の太陽電池モジュール。

【請求項4】 前記ブロックイソシアネートを構成するイソシアネートモノマー体がヘキサメチレンジイソシアネート乃至1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項5】 前記ブロッキング剤がtert-ブタノール、シクロヘキサノール、2-オクタノールから選択されることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項6】 前記透明樹脂層がアクリル樹脂を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項7】 前記透明樹脂層がアクリル樹脂と無機ポリマーをイソシアネートにより架橋されていることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項8】 前記透明樹脂層がフィルムコートにより形成されたものであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項9】 前記光起電力素子が第一の電極としての導電性基体上に光変換部材としての半導体光活性層、第二の電極としての透明導電層が形成されたものであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項10】 前記半導体光活性層が非単結晶半導体薄膜であることを特徴とする請求項9記載の太陽電池モジュール。

【請求項11】 前記非単結晶半導体薄膜がアモルファスシリコンであることを特徴とする請求項10記載の太陽電池モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、太陽電池モジュールに係わり、特に、光起電力素子の光受光側に透明な樹脂を設け、その上に積層された透明な有機高分子樹脂により封止されている太陽電池モジュールの表面被覆材に関す

る。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境問題に対する意識の高まりが、世界的に広がりを見せている。中でも、CO<sub>2</sub>に排出に伴う地球の温暖化現象に対する危機感は深刻で、クリーンなエネルギーへの希求はますます強まってきている。太陽電池は現在のところ、その安全性と扱いやすさから、クリーンなエネルギー源として期待のもてるものだということができる。

【0003】太陽電池には様々な形態がある。代表的なものとしては、

- (1) 結晶シリコン太陽電池
- (2) 多結晶シリコン太陽電池
- (3) アモルファスシリコン太陽電池
- (4) 銅インジウムセリナイド太陽電池
- (5) 化合物半導体太陽電池

などがある。この中で、結晶シリコン太陽電池、化合物半導体太陽電池及びアモルファスシリコン太陽電池は比較的低コストで大面積化が可能のため、最近では各方面で活発に研究開発が進められている。

【0004】更に、これらの太陽電池の中でも、導体金属基板上にシリコンを堆積し、その上に透明導電層を形成したアモルファスシリコン太陽電池を代表とする薄膜太陽電池は、軽量でかつ耐衝撃性、フレキシブル性に富んでいるので、将来のモジュール形態として有望視されている。ただ、ガラス基板上にシリコンを堆積する場合と異なり、光入射側表面を透明な被覆材で覆い、太陽電池を保護する必要がある。

【0005】従来は、この表面被覆材として最表面にフッ素樹脂フィルムやフッ素樹脂塗料等を用いた透明なフッ化物重合体薄膜、その内側には種々の熱可塑性透明有機樹脂が用いられてきた。フッ化物重合体は耐候性・撥水性に富んでおり、樹脂の劣化による黄変・白濁あるいは表面の汚れによる光透過率の減少に起因する太陽電池モジュールの変換効率の低下を少なくすることができ、熱可塑性透明樹脂は安価であり内部の光起電力素子を保護するための充填材として大量に用いることができる。

【0006】図4はこのような太陽電池モジュールの従来例である。図4に於いて、401はフッ化物重合体薄膜層、402は熱可塑性透明有機高分子層樹脂層、403は透明薄膜樹脂層、404は光起電力素子、405は絶縁体層である。この例では光受光面の有機樹脂と同じものを裏面にも用いている。

【0007】より具体的には、フッ化物重合体薄膜層401はETFE(エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体)フィルム、PVF(ポリフッ化ビニル)フィルム等のフッ素樹脂フィルムであり、熱可塑性透明有機高分子樹脂層402はEVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)、ブチラール樹脂等であり、透明薄膜樹脂層403はアクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリ

うことが望ましい。また、機械的強度向上のために延伸処理が施してあるフィルムを用いることも可能である。

【0030】充填材103は光起電力素子を樹脂で被覆し、外部環境から光起電力素子を保護するために必要である。また、表面フィルムがある場合はフィルムを素子に接着する役割も果たす。したがって、高透明性の他に、耐候性、接着性、耐熱性が要求される。

【0031】例えば、熱可塑性ポリオレフィン樹脂が好ましく、具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸メチル共重合体(EMA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体(EBAA)、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体(EMM)、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体(EEEM)、ポリビニルブチラル(PVC)、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、またはアクリル樹脂等が好適な材料として用いられる。これらの樹脂の中で、入手の容易さと経済性の観点からみて好ましいのはEVAとEEAである。

【0032】これら充填材樹脂は、熱変形温度が低いために高温下での使用では変形やクリープを起こすので、耐熱性や接着性を向上させるために架橋することが好ましい。充填材を架橋する方法としては、一般に、イソシアネート、メラミン、有機過酸化物などである。本発明に使用される架橋剤としては、ポットライフが十分長いこと、架橋時の架橋反応が速やかなことのほかに、充填材上に表面フィルムが積層されるため、架橋剤からの遊離物がないことあるいは微量であることが好ましい。

【0033】加えて熱酸化防止剤や光安定性向上のために、紫外線吸収剤や光酸化防止剤を添加することも可能である。また、光起電力素子と充填剤、充填剤と表面フィルム104との密着力が不十分である場合にはシランカップリング剤、チタネートカップリング剤を使用、併用することによりその密着性の改善を計ることができる。

【0034】次に本発明に用いられる透明薄膜層102について以下に詳しく説明する。透明薄膜層102は光起電力素子の凹凸を樹脂でコーティングし、外部環境から素子を充填材103とともに保護することはもちろんのこと光起電力素子と外部との電氣的絶縁を保つために必要である。したがって、充填材103同様、高透明性の他に、耐候性、接着性、耐熱性が要求される。

【0035】好適に用いられる材料としてはアクリル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂を主成分とする樹脂が用いられている。より好ましくはアクリル樹脂と無機ポリマーが架橋された樹脂、アルコキシシラザンなどのシリコン系樹脂、フッ素樹脂等である。

【0036】アクリル樹脂と無機ポリマーを架橋する架橋剤としては、ポットライフが十分長いこと、架橋反応が速やかで架橋剤からの遊離物がないあるいは微量であ

ることが好ましい。上記の要求を満たすものとしてはブロックイソシアネートである。

【0037】イソシアネートモノマーの化学構造ではトリレンジイソシアネート、イソフロレンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン( $H_6$ XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、*m*-イソプロピル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネートがあるが、優れた透明性が必要とされる用途では、難黄変型XDI、無黄変型(IPDI、 $H_6$ XDI、HDI)が好ましい。

【0038】上記イソシアネートモノマーは一般にはイソシアネートプレポリマーとして用いられており、テトラメチレンプロパノール(TMP)のアダクト系、ビュレット系、イソシアヌレート系、アルファネイト系に大別される。耐候性、耐熱性が求められる用途の場合、TMPアダクト、イソシアヌレートをを用いるのが好ましい。

【0039】また、イソシアネートのブロック剤としては、アセト酢酸エチル、メチルエチルケトン(MEK)オキシムなどのオキシム類、 $\epsilon$ カプロラクタム等のラクタム類、フェノール類、アルコール類等があるが、本発明では、塗膜形成時や高温使用時での塗膜の黄変をなくすもしくは抑制するために、アルコール類を用いる。例えば、*tert*-ブタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、シクロヘキサノール等が用いられ、1級乃至は2級のアルコール類が好ましい。

【0040】さらに、高温下での熱安定性を付与するために酸化防止剤が、樹脂分に対して0.05%~1.00%重量部添加されても良い。酸化防止剤の化学構造としてはモノフェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系、硫黄系、燐酸系に大別される。モノフェノール系では2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニゾール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノールがある。

【0041】ビスフェノール系では、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4-4'-チオビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4-4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、3,9-ビス〔1,1-ジメチル-2- $\beta$ -(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシエチル〕2,4,8,10-テトラオキサスピロ〕5,5ウンデカンが挙げられる。

【0042】高分子フェノール系としては、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル

-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-{メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン、ビス{(3, 3'-ビス-4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド}グルコールエステル、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-s-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、トリフェノール(ビタミンE)が知られている。

【0043】一方、硫黄系ではジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネートなどがある。

【0044】磷酸系ではトリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、トリス(モノおよびあるいはジ)フェニルホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-tert-メチルフェニル)ホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイトがある。

【0045】上記酸化防止剤から少なくとも1種類以上の添加することが望ましい。

【0046】裏面の被覆フィルム106は光起電力素子101の導電性基体と外部との電気的絶縁を保つために必要である。材料としては、導電性基体と十分な電気絶縁性を確保でき、しかも長期耐久性に優れ熱膨張、熱収縮に耐えられる、柔軟性を兼ね備えた材料が好ましい。好適に用いられるフィルムとしては、ナイロン、ポリエチレンテレフタレートが挙げられる。

【0047】裏面の充填材105は光起電力素子101と裏面の被覆フィルム106との接着を図るためのものである。材料としては、導電性基体と十分な接着性を確保でき、しかも長期耐久性に優れ、熱膨張、熱収縮に耐えられる、柔軟性を兼ね備えた材料が好ましい。好適に用いられる材料としては、EVA、ポリビニルブチラール等のホットメルト材、両面テープ、柔軟性を有するエ

ポキシ接着剤が挙げられる。また、表面の充填材102と同じ材料であることも多い。

【0048】太陽電池モジュールが高温で使用される場合、例えば屋根材一体型などでは高温下での接着を確実にするために、架橋することがより好ましい。EVAなどの架橋法としては、有機過酸化化物を用いる方法が一般的である。

【0049】裏面の被覆フィルムの外側には、太陽電池モジュールの機械的強度を増すために、あるいは、温度変化による歪、ソリを防止するために、補強板を張り付けても良い。例えば、鋼板、プラスチック板、FRP(ガラス繊維強化プラスチック)板が好ましい。

【0050】一方、上記表面被覆構成の太陽電池モジュールで光起電力素子に到達する光量の減少をなるべく抑えるために、透明薄膜層102、透明充填材103、表面透明フィルム104を積層した表面被覆の光透過率は、400nm以上800nm以下の可視光波長領域において80%以上であることが望ましく、90%以上であることがより望ましい。また、大気からの光の入射を容易にするために、屈折率が1.1から2.0であることが好ましく、1.1から1.6であることがより好ましい。

【0051】以上述べた光起電力素子、透明薄膜層、充填材樹脂、表面フィルム、裏面被覆材を用いて太陽電池モジュールとする方法を次に説明する。

【0052】光起電力素子受光面に溶剤に溶かした透明薄膜樹脂をコーティングする方法としては光起電力素子を浸け込む方法、エアースプレーにて霧状にして塗布する方法、エアレススプレー液状で塗布する方法等が挙げられ、いずれの場合も溶剤を蒸発させながらまたは蒸発させてから樹脂を架橋する。または、粉体状の樹脂を素子表面に均一に静電吸着後加熱し架橋させる方法もある。

【0053】充填材樹脂103で光起電力素子受光面を被覆するには、溶剤に溶かした充填材を塗布した後溶剤を蒸発させる方法、粉体状の充填材を素子表面に均一に付着させ加熱溶融する方法、加熱溶融させた充填材をスリットから素子上に押し出す方法、加熱溶融させた充填材をスリットから押し出し充填材のシートを作製しこれを素子上に加熱圧着する方法などが挙げられる。

【0054】充填材を溶剤に溶かす場合には同時に、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の種々の添加剤を混合しておく。これを素子に塗布して乾燥する。また粉体状充填材を溶融する場合や充填材を溶融させて押し出す場合も予め添加剤を混入しておく必要がある。

【0055】充填材が素子上に予め形成されている場合は、裏面に裏面充填材104、裏面被覆フィルム105を、表面に表面フィルム103を重ね、加熱圧着することにより太陽電池モジュールを得る。補強板を設けると

ル樹脂と無機ポリマーを架橋してなる樹脂などであり、絶縁体層405はナイロンフィルム、アルミラミネートテドラーフィルムをはじめとする種々の有機樹脂フィルムである。この例において熱可塑性透明有機高分子樹脂層402は光起電力素子404とフッ素樹脂フィルム401及び絶縁体層405との接着剤としての役割をはたしており、透明薄膜樹脂層403は太陽電池が発電する電気が外部に漏れることを防止し、熱可塑性透明有機高分子樹脂層402とともに外部からの引っかき、衝撃から太陽電池を保護する充填材の役割をはたしている。

【0008】ところで、太陽電池モジュールの使用用途の一つには屋根に設置する形態があり、この場合、各国で規定された屋根材の規格を合格しなければならない、その一つには燃焼性試験がある。これに合格するには、上述のごとき太陽電池モジュールの封止材の可燃性樹脂であるEVAの含有量を削減しなければならない。しかしながら、EVA含有量を減らすだけでは表面被覆材の光起電力素子保護能力も低くなる。

【0009】上述の問題を解決する手段の一つには、表面被覆材中に難燃もしくは不燃性の透明薄膜樹脂層を設け表面被覆材の光起電力素子保護能力を損なうことなくEVAの厚みを薄くすることにより太陽電池モジュールの燃焼性を抑制させる方法があり、これによりUL1703規定される燃焼試験でアメリカ合衆国国内で屋根材として採用されるクラスAに分類されることが可能になる。

【0010】また、従来の透明薄膜樹脂層には、アクリル樹脂、フッ素樹脂などをイソシアネートにより架橋した樹脂などを用いるが、架橋にイソシアネートを用いる塗料には樹脂に予めイソシアネートを混合させる一液型塗料と塗膜形成直前に混合する二液型塗料がある。二液型塗料は塗膜形成直前に混合するために装置が煩雑になり混合後の樹脂のポットライフも短くなるため、一般的には反応性の高いイソシアート基をブロック体によりマスクし、加熱によりブロック体を解離させ、イソシアネートの基を再生して反応させるブロッキングイソシアネートを用いた一液型塗料が用いられている。この場合、マスクに用いられるブロック体には、MEKオキシム、εカプロラクタムが汎用されているが、MEKオキシムを使用すると、塗膜加熱形成時に塗膜が黄変するため、透明性が求められる用途に使用される場合には、εカプロラクタムが用いられる。

【0011】このような透明薄膜樹脂層、例えばアクリル樹脂と無機ポリマーをεカプロラクタムでマスクしたヘキサメチレンジイソシアヌレートで架橋した樹脂と熱可塑性透明有機樹脂層、例えばEVAを積層され表面被覆を構成しているような従来のモジュールでは以下のような欠点があった。

【0012】例えば、太陽の直射光にモジュールが晒された場合、モジュール表面温度は65℃以上の高温にな

ることが考えられる。そのような環境下で長期使用した場合、透明薄膜樹脂層中に揮発せずに残存したブロッキング剤が分解し、その分解物とEVA樹脂中の残存架橋剤が反応し黄変物質を生成され、光透過率低下による太陽電池モジュールの特性低下の恐れがある。この問題はモジュール温度がより高温となる屋根材一体の用途ではより顕著となる。

【0013】一般的には、樹脂の熱劣化、光劣化による黄変抑制にはヒンダードフェノール系の一次酸化防止剤と燐系、硫黄系二次酸化防止剤を併用して添加されるが充分とは言えずまだ改良の余地が残されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性に優れた太陽電池モジュールの表面被覆材を提供し、高温環境下で黄変が少なく、光透過性の低下による太陽電池モジュール特性の劣化を最小限にすることを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究開発を重ねた結果、下記の太陽電池モジュールが最良であることを見いだした。すなわち、本発明は、光起電力素子の光入射側にブロッキングイソシアネートにより架橋される透明樹脂を持ち、その上に一層以上の透明有機高分子樹脂層を積層し封止される太陽電池モジュールに於いて、前記ブロッキングイソシアネートのブロッキング剤がアルコール類から選択されることを特徴とする。

【0016】

【作用】本発明によれば以下の効果が期待できる。

(1) 難燃性の被覆となる。すなわち、被覆樹脂中の可燃性の樹脂量を削減することで、難燃性の太陽電池モジュールとすることができる。

(2) 耐熱性に優れた被覆となる。すなわち、塗膜後、塗膜中に残存するブロッキング剤量が少なく、高温使用時に表面被覆材に黄変が生じる問題を防止できる。

(3) 防湿性に優れた被覆となる。すなわち、樹脂中に水分が侵入しにくく、湿度による太陽電池特性の低下を抑制できる。

(4) 密着性に優れる。すなわち、高温高湿使用時に表面被覆材が太陽電池から剥離せず、太陽電池モジュール特性低下を防止できる。

(5) 電気絶縁性に優れた被覆となる。すなわち太陽電池から発生した電流が外部へ漏れることを防止し、湿潤環境下でも外部との電気絶縁性を保つことができる。

(6) 保存性が優れた塗料となる。すなわち、フィルムコート機内で保存、循環された状態でも塗料の特性を劣化させることなく長期保存が可能となる。

【0017】

【実施態様例】図1に本発明の太陽電池モジュールの概略構成図の一例を示す。図1に於いて、101は光起電力素子、102は透明薄膜層、103は表面の透明な充

填材、104は最表面に位置する透明なフィルム、105は表面の充填材、106は裏面被覆フィルムである。外部からの光は、最表面のフィルム104から入射し、光起電力素子101に到達し、生じた起電力は出力端子(不図示)より外部に取り出される。

【0018】本発明に於ける光起電力素子101は、例えば導電性基体上に、光変換部材としての半導体光活性層が形成されたものである。その一例としての概略構成図を図2に示すが、この図に於いて201は導電性基体、202は裏面反射層、203は半導体光活性層、204は透明導電層、205は集電電極である。

【0019】導電性基体201は光起電力素子の基体になると同時に、下部電極の役割も果たす。材料としては、シリコン、タンタル、モリブデン、タングステン、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン、カーボンシート、鉛メッキ銅板、導電層が形成してある樹脂フィルムやセラミックスなどがある。

【0020】上記導電性基体201上には裏面反射層202として、金属層、あるいは金属酸化物層、あるいは金属層と金属酸化物層を形成しても良い。金属層には、例えば、Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Niなどが用いられ、金属酸化物層には、例えば、ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>などが用いられる。上記金属層及び金属酸化物層の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法などがある。

【0021】半導体光活性層203は光電変換を行う部分で、具体的な材料としては、pn接合型多結晶シリコン、pin接合型アモルファスシリコン、あるいはCuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, GaAs, CdS/Cu<sub>2</sub>S, CdS/CdTe, CdS/InP, CdTe/Cu<sub>2</sub>Teをはじめとする化合物半導体などが挙げられる。上記半導体光活性層の形成方法としては、多結晶シリコンの場合は溶融シリコンのシート化か非晶質シリコンの熱処理、アモルファスシリコンの場合はシランガスなどを原料とするプラズマCVD、化合物半導体の場合はイオンプレーティング、イオンビームデポジション、真空蒸着法、スパッタ法、電析法などがある。

【0022】透明導電層204は太陽電池の上部電極の役目を果たしている。用いる材料としては、例えば、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>(ITO), ZnO, TiO<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, 高濃度不純物ドーパした結晶性半導体層などがある。形成方法としては抵抗加熱蒸着、スパッタ法、スプレー法、CVD法、不純物拡散法などがある。

【0023】ところで、透明導電層まで形成した光起電力素子は導電性基体の非平滑性かつ/あるいは半導体光活性層成膜時の不均一性により導電性基体と透明導電層が部分的に短絡しており、出力電圧に比例して大きな漏れ電流が流れる、すなわち漏れ抵抗(シャント抵抗)が小さい状態にある。そこで、これを修復するため透明導

電層を形成した後に欠陥除去処理を施す必要がある。米国特許第4,729,970号明細書にはこのような欠陥除去についての詳細が述べられている。この方法によって、光起電力素子のシャント抵抗を $1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上 $500\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下、望ましくは $10\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上 $500\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下とする。

【0024】透明導電層の上には電流を効率よく集電するために、格子状の集電電極205(グリッド)を設けてもよい。集電電極205の具体的な材料としては、例えば、Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Ni, Cu, Sn、あるいは銀ペーストをはじめとする導電性ペーストなどが挙げられる。集電電極205の形成方法としては、マスクパターンを用いたスパッタリング、抵抗加熱、CVD法や、全面に金属膜を蒸着した後で不必要な部分をエッチングで取り除きパターニングする方法、光CVDにより直接グリッド電極パターンを形成する方法、グリッド電極パターンのネガパターンのマスクを形成した後にメッキする方法、導電性ペーストを印刷する方法、印刷した導電性ペーストに金属ワイヤーを半田で固定する方法などがある。

【0025】導電性ペーストは、通常微粉末状の銀、金、銅、ニッケル、カーボンなどをバインダーポリマーに分散させたものが用いられる。バインダーポリマーとしては、例えば、ポリエステル、エポキシ、アクリル、アルキド、ポリビニルアセテート、ゴム、ウレタン、フェノールなどの樹脂が挙げられる。

【0026】最後に起電力を取り出すために出力端子206を導電性基体と集電電極に取り付ける。導電性基体へは銅タブ等の金属体をスポット溶接や半田で接合する方法が取られ、集電電極へは金属体を導電性ペーストや半田によって電気的に接続する方法が取られる。

【0027】上記の手法で作成した光起電力素子は、所望する電圧あるいは電流に応じて直列か並列に接続される。また、絶縁化した基板上に光起電力素子を集積化して所望の電圧あるいは電流を得ることもできる。

【0028】表面フィルム104は太陽電池モジュールの最表層に位置するため耐候性、撓水性、耐汚染性、機械強度をはじめとして、太陽電池モジュールの屋外暴露における長期信頼性を確保するための性能が必要である。本発明に好適に用いられる材料としては四フッ化エチレン-エチレン共重合体(ETFE)、ポリフッ化ビニル樹脂(PVF)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、ポリ四フッ化エチレン樹脂(TFE)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体(FEP)、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂(CTFE)等がある。耐候性の観点ではポリフッ化ビニリデン樹脂が優れているが、耐候性および機械的強度の両立の観点から四フッ化エチレン-エチレン共重合体が好ましい。

【0029】また、前記充填材樹脂との接着性の改良のために、コロナ処理、プラズマ処理を表面フィルムに行

きは接着剤を介して裏面被覆フィルムに重ねて圧着すれば良く、これは前記工程と同時に進めても、工程後に行っても構わない。

【0056】一方、充填材がシート状に成形されている場合は、素子と表面フィルムの間に挿入して同様に加熱圧着して太陽電池モジュールとすることができる。

【0057】加熱圧着の方法としては従来公知である真空ラミネーション、ロールラミネーションなどを種々選択して用いることができる。

【0058】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明するが本発明は以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

【0059】（実施例1）

〔光起電力素子〕アモルファスシリコン（a-Si）太陽電池（光起電力素子）を製作する。作製手順を図2を用いて説明する。

【0060】洗浄したステンレス基板201上に、スパッタ法で裏面反射層202としてAl層（膜厚500nm）とZnO層（膜厚500nm）を順次形成する。ついで、プラズマCVD法により、SiH<sub>4</sub>とPH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからn型a-Si層を、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからi型a-Si層を、SiH<sub>4</sub>とBF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスからp型微結晶μc-Si層を形成し、n層膜厚15nm/i層膜厚400nm/p層膜厚10nm/n層膜厚10nm/i層膜厚80nm/p層膜厚10nmの層構成のタンデム型a-Si光電変換半導体層203を形成した。次に、透明導電層204として、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜（膜厚70nm）を、O<sub>2</sub>雰囲気下でInを抵抗加熱法で蒸着することによって形成した。

【0061】この後、光起電力素子の欠陥除去処理を行う。すなわち、導電度が50乃至70mSとなるように調製した塩化アルミニウムの水溶液中に、光起電力素子と、素子の透明導電層と対向するように電極板を浸漬し、素子をアースとして電極以下に3.5ボルトの正電位を2秒間印加することによりシャントしている部分の透明導電層を選択的に分解した。この処理により、光起電力素子のシャント抵抗は処理前1kΩ・cm<sup>2</sup>乃至10kΩ・cm<sup>2</sup>であったのに対して、処理後50kΩ・cm<sup>2</sup>乃至200kΩ・cm<sup>2</sup>に改善された。

【0062】最後に、集電用のグリッド電極205を設ける。スクリーン印刷により形成された幅200μmの銅ペーストのライン上に沿って直径100μmの銅線を布線し、その上にクリーム半田をのせた後、半田を溶融させることにより銅線を銅ペースト上に固定し集電電極とした。マイナス側端子として銅タブをステンレス基板にステンレス半田を用いて取り付け、プラス側端子としては錫箔のテープを半田にて集電電極に取り付け出力端子206とし、光起電力素子301を得た。

【0063】次に太陽電池モジュールの作製方法を図3

を用いて説明する。

〔被覆材〕透明樹脂層302としては、アクリル樹脂と無機ポリマーの混合樹脂100重量部をブロッキングイソシアネート（ブロッキング剤：2-シクロヘキサノール、イソシアネート：ヘキサメチレンジイソシアヌレート）15重量部添加したものをエアレススプレーにより光起電力装置受光面に塗布し加熱により溶剤を蒸発させ架橋させる。

【0064】充填材303としては、EVA100重量部に対して、架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ビス（4-ブチルパーオキシ）ヘキサン3重量部、シランカップリング剤としてγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン0.3重量部、紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-nオクトキシベンゾフェノン0.3重量部、光安定化剤としてビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート0.1重量部、酸化防止剤としてトリス（モノ-ノニルフェニル）フォスファイト0.2重量部をそれぞれ添加したものを加熱溶融させ、Tダイのスリットから押し出して成形した厚さ460μmのシート状EVA（以下、EVAシート）を用いた。

【0065】表面フィルム305としては下層の有機高分子樹脂との接着面をコロナ放電処理したETFEフィルム（無延伸、厚さ50μm）を、裏面被覆剤304としてはアルミラミネートテドラーフィルムを、補強板306としてはガルバリウム鋼板（亜鉛メット鋼板、厚さ0.3mm）を用いた。

【0066】〔ラミネーション〕上記樹脂によりコーティングされた光起電力素子301を図3の構成でラミネートした。すなわち、光起電力素子受光面の透明樹脂層302に上記EVAシートと表面フィルムを、裏側にEVAシートとアルミラミネートテドラーフィルムと補強板を重ね、真空ラミネート装置を用いて加圧脱気しながら150℃で30分加熱した。以上の工程により、本実施例の太陽電池モジュールを得た。

【0067】（実施例2）実施例1に於いてブロッキング剤が2-オクタノールであるブロッキングイソシアネートを用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0068】（実施例3）実施例1に於いてプレポリマーがH<sub>6</sub>XDIのTMPアダクトであるブロッキングイソシアネートを用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0069】（実施例4）実施例1に於いてプレポリマーがH<sub>6</sub>XDIのTMPアダクトでありブロッキング剤が2-オクタノールであるブロッキングイソシアネートを用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0070】（比較例1）実施例1に於いて、2-シクロヘキサノールのかわりにアセト酢酸エチルをブロッキ

ング剤としたHDIイソシアヌレートを用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0071】(比較例2)実施例1に於いて、2-シクロヘキサノールのかわりにアセト酢酸エチルでブロッキングしたH<sub>6</sub>XDI TMPアダクトを用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0072】(比較例3)実施例1に於いて2-シクロヘキサノールのかわりにMEKオキシムをブロッキング剤としたHDIイソシアヌレート(日本ポリウレタン製)を用いた。

【0073】(比較例4)実施例1に於いて、薄膜樹脂層としてEVA460 $\mu$ mを用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0074】(比較例5)実施例1に於いて、薄膜樹脂層を用いない以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0075】(評価方法)上記実施例及び比較例で作製した太陽電池モジュールについて以下の項目について評価を行った。

#### (1) 燃焼性

太陽電池モジュールを水平に22°傾いたデッキ上に設置し、太陽電池モジュールの表面被覆材側に760 $\pm$ 28℃のガスバーナー炎を10分間あてる。○：炎の広がりがサンプル先端から6フィートを越えない場合、×：炎の広がりがサンプル先端から6フィートを越える場合。

合。

#### 【0076】(2) 耐熱性

太陽電池モジュールを150℃の雰囲気中に15時間放置し、光透過率の変化を観察した。即ち、◎：外観の変化の全くない場合、○：外観の変化が多少あるが実用上さしつかえない場合、×：外観上、信頼性を大きく損なう剥離、亀裂、着色が見られる場合。

#### 【0077】(3) 耐候性

サンシャインウエザーメーターに太陽電池モジュールを投入し、光照射及び降雨サイクルにより5000時間施す加速耐候性試験を行ない、該太陽電池モジュールの外観上の変化を評価した。外観上の変化の評価は目視で行ない、評価結果は以下の評価基準で示した。即ち、◎：外観に全く変化のない場合、○：外観上に多少の変化は見られるが実用上採用に値する程度である場合、×：剥離、着色等が見られ採用に値しない場合。

#### 【0078】(4) 電気絶縁性

太陽電池モジュールのプラス極とマイナス極を短絡した。短絡端子と補強材間にDC電圧(ハイボットテスター)を接続し2200ボルトを印加したときの漏れ電流を測定しその電流値が50 $\mu$ Aを越えたものを不合格とした。表1に合格は○、不合格は×で示した。結果を表1に示す。

#### 【0079】

#### 【表1】

	燃焼性	耐熱性	耐候性	電気絶縁性
実施例1	○	○	◎	○
実施例2	○	○	◎	○
実施例3	○	○	◎	○
比較例1	○	×	×	○
比較例2	○	×	×	○
比較例3	○	×	×	○
比較例4	×	×	×	○
比較例5	○	○	○	×

【0080】表1に示されているように、従来例と比較して実施例は、アルコール系ブロッキング剤を用いることで、表面被覆材の黄変が少なくなり、発電中の高温環境下での長期使用においても、光透過率低下が原因となる太陽電池モジュールの特性低下を抑制できる。また、塗料の保存性が向上する。これらの理由としては、

透明薄膜層を加熱形成中にイソシアネート基から解離してくるブロッキング剤が解離と共に揮発し塗膜中に殆ど存在しないこと、また、存在したとしてもアルコール系であるため、従来問題であった熱可塑性透明有機樹脂中の残存過酸化物質と反応して黄変物質を生成しないためであると考えられる。

【0081】その他の試験（接着力、温度変化に対する耐久性、耐湿性、電気絶縁性）においては、比較例と同等以上の評価が得られ、本発明により従来の表面被覆の長所を保持したまま耐熱性及び耐候性を改善した表面被覆を得ることができる。

【0082】なお、本発明に係わる太陽電池モジュールは以上の実施例に何等限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変更することができる。

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、光起電力素子の少なくとも光入射側が透明樹脂層と一層以上の透明な有機高分子樹脂層で封止されている太陽電池モジュールに於いて、透明樹脂層を架橋するブロッキングイソシアネートのブロッキング剤をアルコール系にすることによって、直射日光照射時のように太陽電池モジュールが高温になる際の表面被覆材の変色を抑える耐熱性及び耐候性に優れた被覆を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施した太陽電池モジュールの概略断面図の一例である。

【図2】図1の太陽電池モジュールで使用する、光起電力素子の基本構成を示す概略断面図の一例である。

【図3】実施例1の太陽電池モジュールの概略断面図で

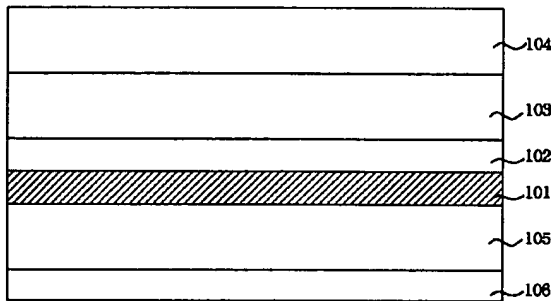
ある。

【図4】従来の太陽電池モジュールの一例を示す概略断面図である。

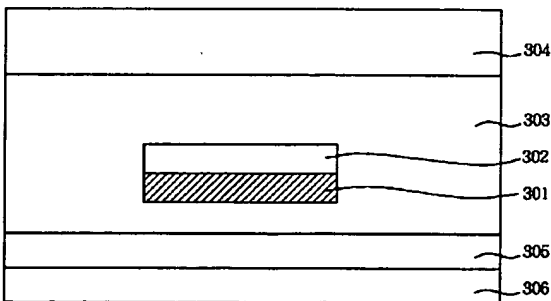
【符号の説明】

101、301、404 光起電力素子、  
102、302、403 透明薄膜樹脂層、  
103、303、 表面充填材、  
104、304、401 表面フィルム、  
105 裏面充填材、  
106、305 裏面被覆フィルム、  
201 導電性基体、  
202 裏面反射層、  
203 半導体光活性層、  
204 透明導電層、  
205 集電電極、  
206a プラス側出力端子、  
206b マイナス側出力端子、  
207 半田、  
302 充填材樹脂、  
306 補強板、  
401 フッ化物重合体薄膜層、  
402 熱可塑性透明有機樹脂、  
404 絶縁体層。

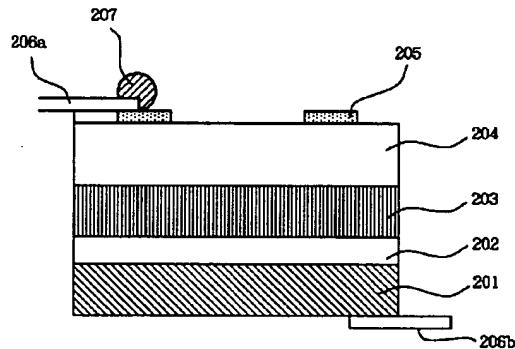
【図1】



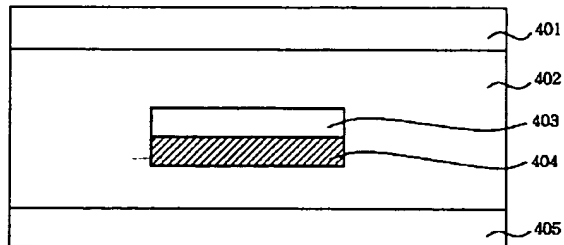
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 聡  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72)発明者 片岡 一郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内